

Claims Description**Thermosetting resin composition**

Patent Number: ☐ US4639503
Publication date: 1987-01-27
Inventor(s): HARA HAJIME (JP); ORII SHINGO (JP); AOYAMA KAZUHO (JP); ENOMOTO MASAMI (JP)
Applicant(s):: NIPPON OIL CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP61126162
Application Number: US19850798426 19851115
Priority Number(s): JP19840244634 19841121
IPC Classification:
EC Classification: C08L15/00+B4 ; C08L63/00+B2B ; H01B3/40
Equivalents: ☐ DE3541210, JP1673323C, JP3041106B

Abstract

A thermosetting resin composition having an improved crack resistance comprising 100 weight parts of a curable epoxy resin and 30 to 300 weight parts of a phenol compound-added conjugated diolefin polymer, which is prepared in the presence of aluminum phenoxide as the catalyst. The composition is suitable for resin encapsulation of electronic components.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

Claims

What is claimed is:

1. A thermosetting resin composition comprising as the essential components; (1) 100 weight parts of a curable epoxy resin; and (2) 30 to 300 weight parts of a phenol adduct of a conjugated diolefin polymer prepared by the addition reaction of a phenol compound with a member selected from the group consisting of a conjugated diolefin homopolymer having a number-average molecular weight of 300 to 10,000 and a conjugated diolefin copolymer containing at least 50 mol % of conjugated diolefin monomer units and having the same molecular weight as above in the presence of aluminum phenoxide as the catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-126162

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月13日

C 08 L 63/00

6946-4J

9/00

6714-4J

H 01 L 23/30

6835-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-244634

⑯ 出 願 昭59(1984)11月21日

⑰ 発 明 者	原	肇	藤沢市鵜沼藤ヶ谷4-5-11
⑰ 発 明 者	折 井	進 吾	川崎市中原区井田中ノ町340
⑰ 発 明 者	青 山	和 穂	川崎市中原区小杉町2丁目228
⑰ 発 明 者	榎 本	正 美	横浜市磯子区磯子8丁目11
⑰ 出 願 人	日本石油株式会社		東京都港区西新橋1丁目3番12号
⑰ 代 理 人	弁理士 伊東 辰雄		外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 硬化性エポキシ樹脂 100重量部、
- (2) 数平均分子量が 300~10,000の共役ジオレフィン重合体もしくは共役ジオレフィン単位が50モル%以上である共役ジオレフィン共重合体にアルミニウムフェノキサイドを触媒としてフェノール類を付加させたフェノール類付加共役ジオレフィン重合体 30~300重量部、

を必須成分として含有する熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、特に電子部品の樹脂封止に用いた場合に機械的特性、電気的特性、耐水性が良好であり、かつ耐クラック性の改良された熱硬化性樹脂組成物を

提供しようとするものである。

〔発明の技術的背景および問題点〕

近年、樹脂封止電子部品の集積度の増大に伴ない熱の放散が大きな問題とされている。また電子部品の薄層化や小型化が盛んに行なわれてきている。更に実用使用条件も一段と厳しくなっており、特に使用中の熱サイクルによる被封止部材と封止材料との剥離や封止材料自体のクラックの発生がしばしば発生し、このため電子部品としての機能の低下を招くことがある。

従来、このような問題の解決策としては、例えば樹脂に無機質充填剤を多量に充填することにより封止材料の膨張係数を被封止部材のそれに近似させる方法が採用されているが、無機質充填剤の配合量が多量になるに従って無機質充填剤が被封止部材の表面を損傷させる恐れが多くなるばかりでなく、粘度が上昇するため作業性の劣るようになるという不利が生じ、特に液状封止剤として用いるときは著しく取り扱いが困難になる。

また、他の解決策として可撓性付与剤を添加配

合することも試みられている。この可溶性付与剤としては、1,4-ブタンジオール、ポリオキシアルキレンエーテルグリコール、グリセリン等のポリアルコールのグリシジルエーテル等が用いられる。しかしながら、この種の反応性可溶性付与剤は可溶性の十分な改良が期待できないばかりか電気的特性、耐熱性および耐水性を著しく低下させるという欠点をもっている。

他方、ブタジエン重合体やエポキシ化ブタジエン重合体、ブタジエン重合体変性エポキシ樹脂を用いて耐クラック性を改良することも知られているが、ブタジエン重合体をそのまま使用した場合には、エポキシ樹脂との相溶性に劣ることから均一に配合できなかつたり、成形中に成形物表面にブタジエン重合体に移行し、これが成形物の外観を損なわせ商品価値を低下させる。

また、エポキシ化ブタジエン重合体を使用した場合にはそのエポキシ基の反応性はビスフェノールA型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基に比べ著しく劣るために均一な硬化

物が得られないという欠点がある。

ブタジエン重合体変性エポキシ樹脂は末端がカルボキシル化されたブタジエン重合体とエポキシ樹脂とを反応させることにより合成されたものであるが、この合成に関してはカルボキシル基とエポキシ基との反応により生成するアルコール性水酸基がさらにエポキシ基と反応し、最終生成物は三次元網状化しやすいという問題があり、安定して変性樹脂を得ることが困難であるほか、価格的にも高価になるという欠点を有している。

〔発明の目的〕

本発明の目的とするところは、機械的特性、電気的特性、耐水性が良好であり、かつ耐クラック性の改良された、電子部品の樹脂封止に適した熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

〔発明の概要〕

本発明は

- (1) 硬化性エポキシ樹脂 100重量部、
- (2) 数平均分子量が 300~10,000の共役ジオレフィン単独重合体もしくは共役ジオレフィ

るものである。

ここで使用することができる共役ジオレフィン重合体は数平均分子量が 300~10,000、特に 500~5,000の共役ジオレフィン単独重合体もしくは共役ジオレフィン単位が50%以上である共役ジオレフィン共重合体であって、従来公知の方法で製造される。

すなわちアルカリ金属または有機アルカリ金属化合物を触媒として炭素数 4~10の共役ジオレフィン(ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなど)単独、あるいはこれらのジオレフィン同志、あるいは共役ジオレフィンに対して50モル%以上の量の芳香族ビニルモノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンまたはジビニルベンゼンとを 0~100℃の温度でアニオン重合または共重合させる方法が代表的な製造方法である。この場合分子量を制御し、ゲル分などの少ない、淡色の低重合体を得るためにはベンジルナトリウムのような有機アルカリ金属化合物を触媒とし、アルキルアリール基を有する化合物、

ン単位が50モル%以上である共役ジオレフィン共重合体にアルミニウムフェノキサイドを触媒としてフェノール類を付加させたフェノール類付加共役ジオレフィン重合体 30~300重量部、

を必須成分として含有する熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

本発明に係る組成物について詳細に説明する。

まず、本発明における(1)成分である硬化性エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものであって、これには例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールAやノボラック樹脂から合成されるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、塩素原子や臭素原子等のハロゲン原子を導入したエポキシ樹脂等を挙げることができる。

本発明において使用される(2)成分としてのフェノール類付加共役ジオレフィン重合体は、共役ジオレフィン重合体とフェノール類をアルミニウムフェノキサイド触媒存在下に反応させて得られ

例えばトルエンを連鎖移動剤とする連鎖移動重合法(米国特許第 3,789,090号)あるいはテトラヒドロフラン溶媒中でナフタリンのような多環芳香族化合物を活性剤とし、ナトリウムのようなアルカリ金属を触媒とするリビング重合法(特公昭42-17485号、同43-27432号)あるいはトルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を溶媒とし、ナトリウムのようなアルカリ金属の分散体を触媒とし、ジオキサンのようにエーテル類を添加して分子量を制御する重合法(特公昭 32-7446号、同 38-1245号、同34-10188号)などが好適な製造方法である。また第Ⅷ族金属、例えばコバルトまたはニッケルのアセチルアセトナート化合物およびアルキルアルミニウムハロゲン化物を触媒とする配位アニオン重合によって製造される(特公昭45-507号、同46-80300号)低重合体も用いることができる。

フェノール類としてフェノール、クレゾール、キシレノールのような1価フェノール性化合物、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールAのような多価フェノール性化合物が用いられる。

本発明においては触媒のアルミニウムフェノキサイドの合成反応と、共役ジオレフィンとフェノール類との反応を以下のように連続してまたは同時に行なわせることができる。

すなわち、反応器中にアルミニウム金属とフェノール類を導入し、まずアルミニウムフェノキサイドを生成させて、この反応器中に共役ジオレフィンおよび追加のフェノール類を添加して反応させる。この場合初めに添加するフェノール類をフェノキサイド生成当量より多量にすれば追加のフェノール類は不要である。

また、反応器中にアルミニウム、フェノール類および共役ジオレフィン共重合体を同時に添加して150～300℃程度に加熱することにより、初めにアルミニウムフェノキサイドが系中に生成し、これが触媒作用をしてフェノール類と共役ジオレフィン重合体の反応が進行する。

フェノール類付加共役ジオレフィン重合体中に残存する二重結合は水添反応によって飽和炭化水素に変えることも可能であり、長時間の耐熱特性

共役ジオレフィン重合体へのフェノール類の付加反応は触媒として硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フッ化ホウ素、フッ化ホウ素・エーテル錯体、フッ化ホウ素・フェノール錯体、塩化アルミニウム、過塩素酸などが通常用いられるが、一般に共役ジオレフィン重合体中の二重結合の重合や環化反応が併発し、本発明の目的には適さない。本発明においてはアルミニウムフェノキサイドを触媒として用いることが好ましい。アルミニウムフェノキサイドはフェノール類の存在下、アルミニウム金属、好ましくはアルミニウム箔を150～250℃の温度で攪拌することにより容易に合成されるが、他の公知の方法で得たアルミニウムフェノキサイドを用いることもできる。フェノール類の共役ジオレフィン重合体への付加反応は通常150～300℃、好ましくは170～250℃で行なうことができる。このようにして共役ジオレフィン重合体100gあたり0.02～1.0モルのフェノール類を付加させたフェノール類付加共役ジオレフィン重合体を得られる。

に著しい改良がみられる。

本発明においては(1)の硬化性エポキシ樹脂100重量部に対し、(2)のフェノール類付加共役ジオレフィン重合体30～300重量部が配合される。さらに必要に応じてノボラック型フェノール樹脂、硬化促進剤としての触媒、さらに無機質充填剤が配合される。硬化促進剤としては公知の触媒が使用できる。例えば2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、α-メチルベンジルジメチルアミンのような第三アミン、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類やトリフェニルホスフィンなどのホスフィン類があり、その添加量は(1)と(2)の合計重量部に対し0.1～2重量%添加される。

さらに無機質フィラーとしては、例えば結晶性シリカ粉、石英ガラス粉、タルク、ケイ酸カルシウム粉、ケイ酸ジルコニウム粉、アルミナ粉、炭酸

カルシウム粉、クレー、硫酸バリウム粉、ガラス繊維などが挙げられる。

〔発明の実施例〕

次に製造例、実施例および比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

製造例 1

1) セパラブルフラスコに 2,4-キシレノール 244 g (2.0モル)、アルミニウム箔 1.6g をとり 200℃にて 3時間攪拌したところ、アルミニウム箔はすべて反応しアルミニウムフェノキサイドが生成した。次にフラスコ内容物を 170℃に保ち 300 g の日石ポリブタジエン(数平均分子量 590、ビニル基含有量51%)を50分かけて滴下した。滴下終了後ただちに 190℃まで昇温させて 190℃で 3時間反応させたところ、2,4-キシレノールの75%が付加していた。反応終了後アルミニウムフェノキサイドを失活させ、濾過により触媒残渣を除いた。最後に減圧下に未反応 2,4-キシレノールを留去し、ブタジエン重合体100 g あたり 0.5モルの 2,4-キシレノールが付加した 2,4-キシ

レノール付加ブタジエン重合体を得た。¹³C-NMRおよび水酸基価の測定からエーテル結合でブタジエン重合体に付加した 2,4-キシレノールはほとんど存在しないことを確認した。この付加物を n-ヘプタンに溶解し Pd-カーボンに触媒として 100℃で水添反応を行ったところ二重結合は完全に水添された。

製造例 2

o-クレゾール 216 g (2.0モル)とアルミニウム箔 1.6 g を 180℃にて 2時間反応させたところアルミニウム箔はすべて反応した。次に、フラスコ内容物を 170℃に保ち 300 g の日石ポリブタジエン(数平均分子量 590、ビニル基含有量51%)を50分かけて滴下した。滴下終了後ただちに 190℃まで昇温させ、190℃で 3時間反応させた。

o-クレゾールの63%が反応し、ブタジエン重合体100 g あたり 0.42 モルの o-クレゾールが付加した o-クレゾール付加ブタジエン重合体を得られた。この付加物と製造例 1 と同一条件下で水添し、二重結合が完全に水添された付加体を得た。

製造例 3

2,4-キシレノール 183 g (1.5モル)とアルミニウム箔 1.2 g を 200℃にて 3時間反応させたところアルミニウム箔はすべて反応した。次にフラスコ内容物を 170℃に保ち 300 g の日石ポリブタジエン(数平均分子量1150、ビニル基含有量64%)を50分かけて滴下した。滴下終了後ただちに 190℃まで昇温させ、190℃で 1.5時間反応させた。2,4-キシレノールの64%が反応し、ブタジエン重合体100 g あたり 0.32 モルの 2,4-キシレノールが付加した 2,4-キシレノール付加ブタジエン重合体を得られた。この付加物を製造例 1 と同一条件下で水添し、二重結合が完全に水添された付加体を得た。

実施例 1～3 および比較例 1

製造例 1～3 で得られたフェノール類付加ブタジエン重合体と油化シエル社製エピコート 828、および硬化促進剤である 2-エチル-4-メチルイミダゾールを第 1 表に示す割合で配合し、その特性を第 1 表に示した。また、比較のためにフェ

ノール類付加ブタジエン重合体の代りにフェノール初期縮合体を配合した硬化物の特性を第 1 表に示した。なお、特性は、硬化物の Tg、ブレッシャーックカーテスト(125℃、200hr)、ヒートショックテストで評価し、このヒートショックテストは12φスベリングワッシャー法(JIS C-2105に準拠)で行ない、-40℃から 120℃まで 10サイクルで行なった。

第 1 表

実施例・比較例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
配合	100	100	100	100
エポキシ樹脂	163	182	148	0
フェノール類付加ブタジエン重合体	0	0	20	57
フェノール初期重合体	1.5	1.5	1.5	1.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	165℃×1hr	165℃×1hr	165℃×1hr	165℃×1hr
硬化条件	78	80	65	149
硬化物のT _g	合格	合格	合格	合格
ブレッシャーックカーテスト (125℃×200hr)	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラック発生
ヒートショックテスト	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラック発生

・ 比較例 2

o-クレゾール 163 g (1.5モル) と製造例 3 の日石ポリブタジエン (数平均分子量 1150、ビニル基含有量 64%) 300 g を 3 g の BF₃・エチルエーテル錯体の存在下に 50℃ で 5 時間反応させた。

o-クレゾールの 43% が反応した。これはブタジエン重合体 100 g あたり 0.21 モルの o-クレゾールが付加したことに相当する。この付加物を GPC 分析したところ、製造例 1~3 の付加物とは異なり高分子量化が著しかった。この付加物は油化シエル社のエビコート 828 とは相溶しなかった。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明のフェノール類付加ブタジエン重合体はエポキシ樹脂と硬化させた場合に耐屈性を低下させないで硬化樹脂に可撓性を付与できるという効果を有する。

特許出願人 日本石油株式会社

代理人 弁理士 伊東辰雄

代理人 弁理士 伊東哲也

手 続 補 正 書

昭和 60 年 4 月 24 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年 特 許 願 第 244634 号

2. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 東京都港区西新橋一丁目 3 番 12 号

名 称 (444) 日本石油株式会社

代表者 建 内 保 興

4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目 8 番 1 号

虎ノ門電気ビル 電話 (501) 9370

氏 名 (6899) 弁理士 伊 東 辰 雄

5. 補正命令の日付

自 発 補 正

特許庁

6. 補正の対象

〔明細書の発明の詳細な説明の欄〕

7. 補正の内容

1. 明細書第 8 頁第 17 行の“行なうことができる。”の後に、「このように比較的高温で反応させる場合は、二重結合の重合は抑制されて環化反応が適度に起こり、フェノール類付加物中の残存二重結合を水添することなくして耐熱特性を改良することも可能である。なお、反応を 100~150℃の比較的低温で行なうこともできるが、この場合は反応速度は遅いが、環化反応が抑制されることにより、低粘度のフェノール類付加物が得られる。」を加入する。

2. 同書第 12 頁第 5 行の“n-ヘブタン”を「n-ヘブタン/エタノール混合溶媒」に訂正する。